

⑫公開特許公報(A)

昭54—79698

⑪Int. Cl.²
G 01 N 31/10識別記号 ⑬日本分類
113 C 1庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)6月25日
6514—2G発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭アンモニア濃度連続測定装置

⑯特 願 昭52—146739
⑯出 願 昭52(1977)12月7日
⑯発 明 者 横山成男
広島市可部町大字勝木2234番地
同 世良俊邦
広島県佐伯郡廿日市町宮内108

番地の6
⑯発 明 者 岩崎謙二
広島県佐伯郡五日市町皆賀100
番地2—105号
⑯出 願 人 三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5
番1号
⑯代 理 人 弁理士 坂間暁 外2名

明 細 書

1 発明の名称

アンモニア濃度連続測定装置

2 特許請求の範囲

アンモニアと酸素を含有するガスのアンモニア濃度を測定するために、アンモニアを一酸化窒素に変える触媒作用を有する電導性の金属あるいは触媒作用のない電導性の金属に触媒活性物質を被覆したものを内蔵するNH₃酸化器と、窒素酸化物の分析計から成るアンモニア濃度連続測定装置。

3 発明の詳細な説明

化学工業の飛躍的な発展に伴い大量の燃焼ガスが大気に放出され、その中に含有する窒素酸化物(以下NO_xという)に起因するスモッグやオキシダント等の大気汚染が社会的な問題となり、環境保全の立場からNO_xの浄化技術の確立が各方面で鋭意研究され、開発されつつある。NO_xの浄化法にも種々あるが、現状ではアンモニアを還元剤として添加し、触媒を通過させることで無害の窒素と水に転換する方法

が一番実用的であるといわれている。

NO_xのアンモニアによる還元浄化プロセスでは未反応アンモニアの流出量が問題になる。すなわちSO_x化合物やダストを含有する排ガス中のNO_xを除去する場合には未反応アンモニアが脱硝反応後にアンモニウム塩を生成するのみならず、大気に放出されて新たな二次公害を脱硝反応前のアンモニア量は厳密に制御する必要があり、誘引する原因ともなりかねないので、脱硝反応後のアンモニア濃度も常時測定して監視する必要がある。

又脱臭装置、その他のアンモニアを発生する装置およびアンモニアを使用する装置においてもアンモニア濃度を測定する必要が生じている。

従来のアンモニア分析法は中和滴定法、インドフェノール法、ネスラー法などの化学分析法と、溶液導電率法、イオン電極法などの電式の機器分析法であつた。しかしこれらの方法では一定量の試料ガスを吸収液に通して試料ガス中のアンモニアを捕集し、その捕集液を分析するため分析の所要時間が長く、連続測定も困難で

(2)

ある。さらに共存ガスの影響、温度降下の影響により測定誤差を生じる場合もある。

一方ガス状でアンモニアを分析する方法としては赤外分光法があるが、感度が悪く低濃度領域の再現性がなく、水分の影響も大きいので不適当である。

そこでアンモニア（以下 NH_3 という）を NO に変換して通常の NO_x 計で測定する方法が化学発光方式、紫外線吸収方式などで開発されつつあるが、 NH_3 を NO_x に 100% 転換し、共存ガスの影響を受けない NH_3 酸化器の開発はいまだ十分とは言えない。

本発明は以上の点を考慮して連続的にガス中の NH_3 濃度を既存の NO_x 計で測定するアンモニア濃度連続測定装置に於て NH_3 を NO に転換する触媒に特徴を有するものである。

一般にこの種のアンモニア濃度連続測定装置は被測定ガスを採取するサンプリング部、 NH_3 を NO に転換する NH_3 酸化器、排ガス中の NO_2 を NO にする NO_2 コンバーター、ガス中の水分

(3)

分に除去する必要がある。しかし微粒子状のダストまで完全に除去することは不可能に近く、僅道排ガスを対象として連続使用する場合、ダストフィルターを通過した微小のダストが触媒層に徐々に蓄積し、ガスのサンプリングが十分に行えなくなり分析計への吸引ガス量が減少するなどのトラブル発生の原因となる。

又 NH_3 の酸化反応を高効率で進めるために触媒層を 700~900℃ の高温に加熱することから、ヒーターの切斷がしばしば生ずる上に、測定ガス温度が低い場合には触媒層が急激に加熱されることから、ガス中の共存成分が変化したり、 NH_3 と化合物を作ることで触媒層への異物の付着や、サンプリングライン、分析計への影響が考えられるため好ましくなく、触媒の耐久性の面からもできるだけ低温で使用するのが好ましい。さらに触媒性能劣化時の触媒のとりかえも容易であることが好ましい。

以上の観点から本発明者らは触媒作用を有する金属自体に電流を通じて加熱することにより

(5)

を除去する除湿部、および窒素酸化物の分析計（以下分析計と略す）から成りたつている。測定ガス中の NH_3 は NH_3 酸化器で NO に変換し、 NO_2 コンバーターでガス中の NO_2 が NO になる。一方 NH_3 酸化器を通さない測定ガスは NO_2 コンバーターで NO_2 を NO にして分析計に導く。測定ガス中に水分が存在する場合には分析計に入る前に除湿する必要がある。分析計内部では NH_3 酸化器を通過したガスと、通過しないガスを交互に分析部で分析し、演算部で引算をすることで NH_3 、 NO_x 濃度が検出される。

従来の NH_3 を NO に転換する触媒は 300~400℃ の温度領域で NH_3 による NO_x の還元反応を生じさせるような卑金属元素の酸化物をシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、コージュライトのような多孔性耐火物に担持させ、脱硝反応を誘引しにくい高温領域で使用することによりガス中の NH_3 を酸素で NO にしていた。しかもその形状はペレット状又は円柱状であり、固定床で使用するため該触媒の前でダストを十

(4)

極めて優れた NH_3 酸化触媒になることを見出した。ここで使用する金属はニッケルクロム合金線、鉄クロムアルミニウム合金線、コバルト入りの鉄クロムアルミニウム合金線（カンタル線）、白金線、タンタステン線、モリブデン線、鉄線、ニッケル線などの電導性があり、その使用温度で腐食せず耐熱性のあるものが良く、金属材料自体の耐熱温度により触媒としての使用温度が限定されるのはいうまでもない。しかも金属自体を加熱し、その発熱体に測定ガスが均一に接触するようにさせるために、金属線やリボンをコイル状、網状にしたもの、金属棒を格子状に組んだもの、金属の薄板を平行に設置したものなど種々の形状が考えられる。

又触媒活性を有する物質を耐熱性、電導性はあるが、それ自体触媒活性の無い材料に被覆したもので本発明の目的を何ら制限するものではない。ここで使用される金属材料として最も好ましいのは白金線あるいは白金を不活性金属の表面にメッキなどの方法により接合させたも

(6)

のである。

以下実施例で更に詳しく説明する。

第1図に示す NH_3 酸化器(2)内に径1mmφ、長さ1mの白金線をコイル状にした触媒(3)を充填し、電圧調整器(4)で荷電圧を調整して触媒(3)を500℃にした状態で NH_3 、 O_2 を含有する煙道ガスをサンプリングプローブ(1)で採取し、 NH_3 酸化器(2)でNOに変換しさらに NO_2 コンバーター(5)でガス中の NO_2 をNOに変える。一方同じ煙道ガスを NO_2 コンバーター(5)でガス中の NO_2 をNOに変える。このようにガス中の NH_3 と NO_2 とNOをNOにしたガスと、 NO_2 とNOをNOにしたガスをブレッカー(6)で除湿後、分析計(7)に導く。分析計(7)は化学発光法の窒素酸化物分析計で説明しているが NO_x の測定器として認められている紫外線吸収法、赤外線吸収法、定電位電解法などでも良いことはいうまでもない。

分析計(7)では二系列のガスを流路切換部(8)で交互に分析部(10)に導き、オゾン発生器(9)からの O_3 との化学発光量を検出し、演算部(11)で各々の

(7)

6…ブレッカー、7…分析計、8…流路切換部、9… O_3 発生器、10…分析部、11…演算部。

代理人 坂 間 暁

NO濃度を引算して NH_3 、NO濃度を算出する。

B重油焚ボイラ排ガスの脱硝装置の出口で上記のアンモニア濃度連続分析装置を用いて NH_3 濃度を測定した結果、白金線の触媒(3)を500℃から600℃に加熱するとダスト共存ガスの影響もなく、煙道ガス中の NH_3 を98%以上の効率でNOに転換した。従来のペレット触媒に比較すると低温で使用するため耐久性にも優れており、4000時間以上の連続使用も十分可能である上に、触媒の性能劣化時にも容易にとりかえができるなどの利点を有する優れた NH_3 酸化器を付けたアンモニア濃度連続測定装置である。

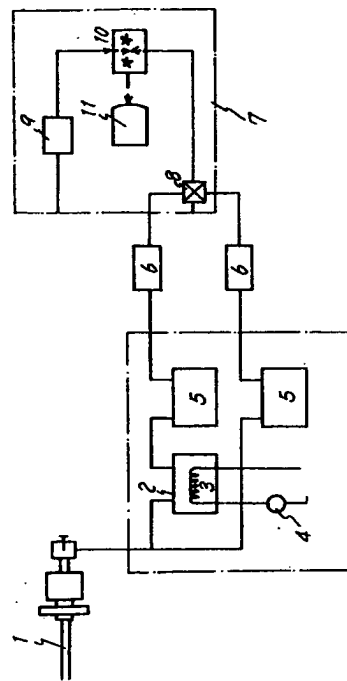
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のアンモニア濃度触媒を組みこんだアンモニア濃度連続測定装置の構成の一例を示すものである。

図において、数字は次のものを意味する。

- 1…サンプリングプローブ、2… NH_3 酸化器、
3…触媒、4…電圧調整器、5… NO_2 コンバーター

(8)



第1図

PAT-NO: JP354079698A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 54079698 A

TITLE: CONTINUOUS MEASURING APPARATUS OF AMMONIA CONCENTRATION

PUBN-DATE: June 25, 1979
INVENTOR-INFORMATION: YOKOYAMA, SHIGEO; SERA, TOSHIKUNI; IWASAKI, KENJI
ASSIGNEE-INFORMATION: MITSUBISHI HEAVY IND LTD
APPL-NO: JP52146739
APPL-DATE: December 7, 1977
INT-CL (IPC): G01N031/10
ABSTRACT:

PURPOSE: To measure NH₃ concentration in a gas continuously with a existing NO_x meter, by applying current and heating the metal possessing catalytic action, in a reducing and purifying process of NO_x with NH₃.

CONSTITUTION: NH₃ oxidation vessel 2 is filled with catalyst 3 composed of coiled Pt wire, and the charge voltage is adjusted by a voltage regulator 4, and the temperature is kept at 500°C. In this state, flue gas containing NH₃ and O₂ is sampled by a sampling probe 1, and is transformed into NO in the oxidation vessel 2. Further, NO₂ in the gas is transformed into NO by NO₂ converter 5. On the other hand, NO₂ in the same flue gas is transformed into NO by the converter 5. The both gases are dehumidified by precoolers 6 and are led into analytical part 10 alternately by the flow changer 8 in an analytical meter 7. Then, their chemiluminescence quantity with O₃ generated by O₃ generator 9 is detected, and the respective NO concentration is deducted at an arithmetic unit 11, so that the NH₃ and NO concentrations may be calculated.

COPYRIGHT: (C)1994, JPO&Japio

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Appts. for continuous determination of ammonia concn. - by oxidising it using catalyst and analysing nitrogen oxide(s) formed

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI HEAVY IND CO LTD[MITO]
PRIORITY-DATA: 1977JP-0146739 (December 7, 1977)
INT-CL (IPC): G01N031/10
ABSTRACTED-PUB-NO: JP 54079698A
BASIC-ABSTRACT:

Appts. for continuous determination of ammonia concn. in gas contg. ammonia and oxygen (e.g. exhaust gas from reductive denitration system of NO_x with ammonia) comprises an NH₃ oxidiser contg. electroconductive metal having catalytic effect for converting NH₃ into NO or electroconductive metal having no catalytic activity coated with catalytic active substance and an analyser for nitrogen oxide. With the use of catalytic metal (e.g. Pt wire catalyst) heated at 500-600 degrees C, NH₃ in flue gas can be converted into NO with >98% efficiency without being affected by dust present. The catalyst has more durability than previous pellet catalyst because the reaction temp. (500-600 degrees C) is lower than that (700-900 degrees C) for prior art catalysts, and can be continuously used for >4000 hrs. Also the metal catalyst can be easily exchange when it has deteriorated.